

А. Г. Курицын, Л. А. Добрун, А. П. Ковшик

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Исследованы диэлектрические свойства нематических парамагнитных жидкокристаллических комплексов на основе гадолиния с основаниями Льюиса и  $\beta$ -дикетонами в качестве лигандов. Получены температурно-частотные зависимости главных компонент диэлектрической проницаемости. Дисперсия обеих компонент диэлектрической проницаемости происходит в одной частотной области. Это связано с тем, что молекулярным механизмом, ответственным за дисперсию в обоих случаях, является вращение вокруг длинной молекулярной оси. Рассчитаны времена диэлектрической релаксации, энергии активации, оценён дипольный момент исследуемых соединений. Изучено влияние ориентирующего электрического и магнитного полей на исследуемый комплекс. Показано, что при напряжённости магнитного поля 5500 Э достигается макроскопическая ориентация образца, близкая к однородной. Времена установления однородной макроскопической ориентации при включении магнитного поля и возвращения образца в исходное состояние после выключения поля различаются на два порядка. Электрическое поле до 5 В не оказывает заметного влияния на ориентацию образца в измерительной ячейке. Библиогр. 5 назв. Ил. 7. Табл. 1.

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, лантанидомезогены, диэлектрическая проницаемость.

**Для цитирования:** Курицын А. Г., Добрун Л. А., Ковшик А. П. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе гадолиния // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 4. С. 391–397.  
<https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.403>

A. G. Kuricyn, L. A. Dobrun, A. P. Kovshik

## DIELECTRIC PROPERTIES OF NEMATIC LIQUID-CRYSTAL COMPLEX BASED GADOLINIUM

St. Petersburg State University,  
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The dielectric properties of nematic paramagnetic liquid-crystal gadolinium based complex with Lewis's basis and  $\beta$ -diketons as ligands were examined. The dependences of the dielectric permittivity's principal values in the wide range of temperatures and frequencies were measured. The dispersion of both components of the dielectric constant is observed in one frequency region. This is due to the fact that the molecular mechanism responsible for the dispersion in both cases is rotation around the long molecular axis. The relaxation times, activation energy, dipole moment of researching complexes were calculated. The orienting effect of electric and magnetic fields on the investigated complex was studied. It is shown that a magnetic field strength of 5500 Oe, the macroscopic orientation of the sample is close to homogeneous. The times for establishing a homogeneous macroscopic orientation when the magnetic field is turned on and the sample is returned to its initial state after the magnetic field is turned off differ by two orders of magnitude. The electrical voltage up to 5 V does not have a noticeable effect on the orientation of the sample in the measuring cell. Refs 5. Figs 7. Tables 1.

**Keywords:** liquid-crystal, lanthanidemesogens, the dielectric permittivity.

**For citation:** Kuricyn A. G., Dobrun L. A., Kovshik A. P. Dielectric properties of nematic liquid-crystal complex based gadolinium. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 4 (62), iss. 4. P. 391–397. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.403>

**Введение.** В последние десятилетия интенсивно исследуются физические свойства парамагнитных жидкокристаллических комплексов на основе лантаноидов (лантанидомезогенов). Магнитные и люминесцентные свойства этих соединений рассмотрены в работах [1–3]. В работах [4, 5] приведены результаты первых исследований диэлектрических свойств лантанидомезогенов. Объектами исследования были комплексы на основе ионов иттербия и тербия с лигандным окружением, состоящим из оснований Льюиса и  $\beta$ -дикетонатов. Для этих компонентов определены значение диэлектрической анизотропии и её знак, получена температурная зависимость компонент диэлектрической проницаемости, рассмотрены механизмы диэлектрической поляризации. Для

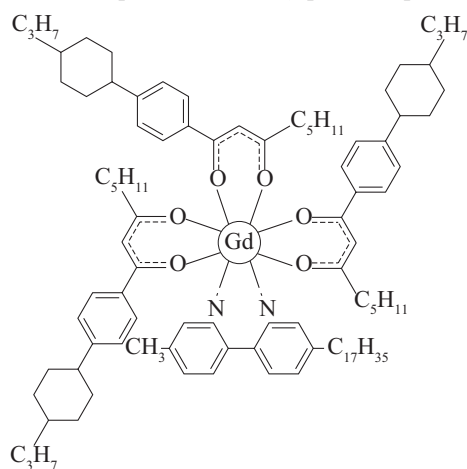


Рис. 1. Структурная формула жидкокристаллического комплекса на основе гадолиния

изучения влияния ионов и лигандного окружения на диэлектрические свойства комплексов необходимо систематическое изучение рядов с последовательной заменой ионов-комплексобразователей.

**Исследуемый образец.** Целью настоящей работы является исследование диэлектрических свойств  $Gd(DDk_{3-5})_3Vpy_{17-1}$  — комплекса с ионом гадолиния в качестве комплексобразователя, структурная формула приведена на рис. 1. Объект исследования синтезирован в Казанском национальном исследовательском технологическом университете. Этот лантанидомезоген обладает нематической фазой в области температур 110–150°C [1]. Анизотропия магнитной восприимчивости жидкокристаллического комплекса определена методом магнитного двулучепреломления  $\Delta\chi = 1805 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$  [3].

**Экспериментальная часть.** Измерения диэлектрической проницаемости проводились при помощи измерителя полного импеданса НЮКИ-3532 в диапазоне частот 150 Гц – 5 МГц. Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор ёмкостью 12 пкФ. Необходимая для измерения продольной ( $\epsilon_{\parallel}$ ) и поперечной ( $\epsilon_{\perp}$ ) компонент диэлектрической проницаемости однородная макроскопическая ориентация образца создавалась с использованием магнитного поля напряжённостью 7500 Э.

Зависимости диэлектрических проницаемостей от частоты электрического поля в нематической ( $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$ ) фазе (мезофазе) и в изотропно-жидкой фазе ( $\epsilon_{is}$ ) получены при различных температурах. Обнаружено, что диэлектрические проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{is}$  испытывают дисперсию в диапазоне частот  $10^4$ – $10^6$  Гц во всём исследованном интервале температур. В качестве примера на рис. 2 приведены частотные зависимости  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  при температуре 130°C и  $\epsilon_{is}$  при температуре 155°C.

На рис. 2 видно, что диэлектрическая анизотропия  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  отрицательна по знаку. Необходимо отметить, что области дисперсии для компонент  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$  совпадают. Это явление наблюдалось и для ранее исследованных лантанидомезогенов и связано с исключением из диэлектрической поляризации вклада, обусловленного вращением полярных молекул вокруг длинной оси [4].

Полученные частотные зависимости диэлектрических проницаемостей аппроксимировались вещественной частью уравнения Коул—Коула:

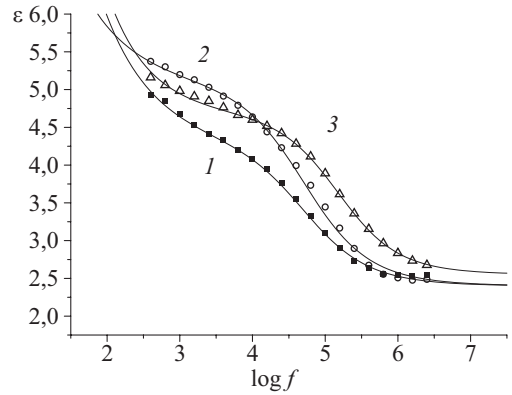


Рис. 2. Зависимости компонент  $\epsilon_{||}$  (1) и  $\epsilon_{\perp}$  (2) диэлектрической проницаемости вещества  $\text{Gd}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vру}_{17-1}$  от частоты электрического поля  $f$  при напряжённости  $E = 40 \text{ В/см}$  и температуре  $130^\circ\text{C}$  и  $\epsilon_{is}$  (3) при температуре  $155^\circ\text{C}$

Таблица

Параметры аппроксимации

Параметр	$\epsilon_{  }$	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{is}$
$\epsilon_{\infty}$	2,40	2,40	2,55
$\epsilon_0$	4,33	5,10	4,70
$\alpha$	0,3	0,3	0,27
$\tau, 10^{-6} \text{ с}$	3,1	3,1	1,05
$B$	33	15	55
$N$	0,65	0,65	0,77

Примечание.  $\epsilon_{\infty}$  — значение диэлектрической проницаемости на высоких частотах;  $\epsilon_0$  — квазистатическое значение диэлектрической проницаемости;  $\alpha$  — параметр распределения по временам релаксации;  $\tau$  — среднее время диэлектрической релаксации;  $B$  и  $N$  — численные коэффициенты, характеризующие вклад сквозной проводимости в эффективную диэлектрическую проницаемость;  $\epsilon_{||}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  — компоненты диэлектрической проницаемости в мезофазе и  $\epsilon_{is}$  — в изотропно-жидкой фазе.

$$\epsilon(f) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (2\pi f\tau)^{2(1-\alpha)}} \cos\left(\frac{\pi}{2}(1-\alpha)\right) (2\pi f\tau)^{1-\alpha} + 2 \cos\left(\frac{\pi}{2}(1-\alpha)\right) (2\pi f\tau)^{1-\alpha} + \frac{B}{f^N}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  — квазистатическое значение диэлектрической проницаемости;  $\epsilon_{\infty}$  — значение диэлектрической проницаемости на высоких частотах;  $\tau$  — среднее время диэлектрической релаксации;  $\alpha$  — параметр, характеризующий распределение по временам релаксации;  $B$  и  $N$  — численные коэффициенты, описывающие вклад сквозной проводимости в эффективное значение диэлектрической проницаемости в низкочастотной области.

Сплошными линиями на рис. 2 обозначены теоретические кривые  $\epsilon_{||}$ ,  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{is}$ , рассчитанные по формуле (1) с использованием приведённых в таблице параметров аппроксимации.

Построение зависимостей времён релаксации  $\tau_{||}$ ,  $\tau_{\perp}$  и  $\tau_{is}$  от обратной температуры  $1/T$  (рис. 4) показало, что экспериментальные данные аппроксимируются прямыми линиями в соответствии с соотношением Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp[U/(kT)]. \quad (2)$$

Зависимости квазистатических значений от температуры  $T$  приведены на рис. 3. При относительной температуре  $\Delta T = T - T_0 = -10^\circ\text{C}$  ( $T_0$  — температура фазового

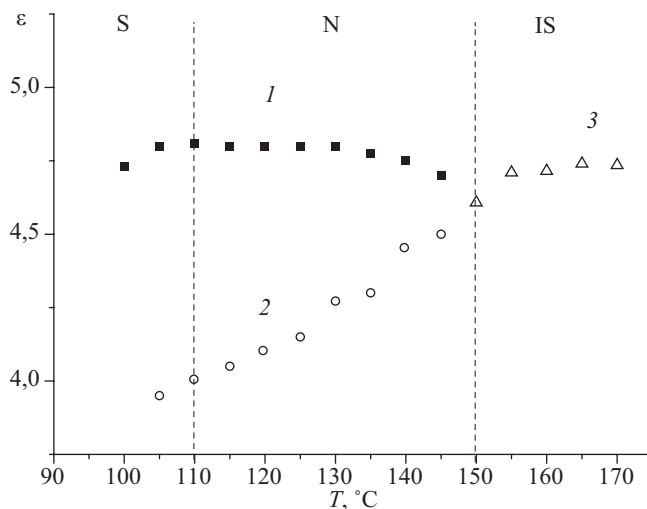


Рис. 3. Зависимости квазистатических значений  $\epsilon_0$  компонент  $\epsilon_{\parallel}$  (1) и  $\epsilon_{\perp}$  (2) в нематической и  $\epsilon_{is}$  в изотропной фазе от температуры  $T$

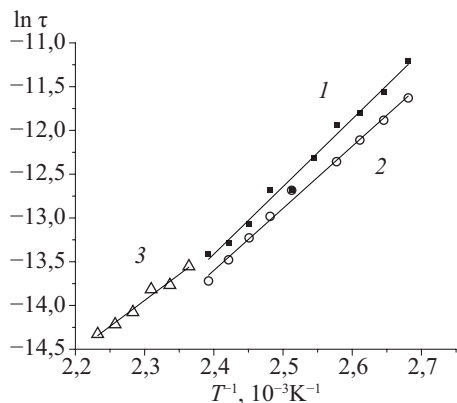


Рис. 4. Зависимость времён диэлектрической релаксации  $\tau_{\parallel}$  (1),  $\tau_{\perp}$  (2) и  $\tau_{is}$  (3) от обратной температуры  $T^{-1}$

перехода нематик — изотропная жидкость) диэлектрическая анизотропия  $\Delta\epsilon = 0,30$  и близка к значениям  $\Delta\epsilon$ , полученным для лантонидомезогенов на основе иттербия и тербия [4, 5].

Из наклона прямых были определены энергии активации диэлектрической релаксации в мезофазе и изотропном состоянии. В первом случае энергии активации совпадают в пределах погрешностей:  $U_{\parallel} = U_{\perp} = 64 \pm 2$  кДж/моль; в изотропной фазе энергия активации:  $U_{is} = 49 \pm 4$  кДж/моль.

С использованием формулы Онзагера (3) было определено значение постоянного дипольного момента комплекса  $\mu = 5,4$  Д:

$$\frac{9(\epsilon_{is} - \epsilon_{is\infty}^2)(2\epsilon_{is} + \epsilon_{is\infty}^2)}{\epsilon_{is}(\epsilon_{is\infty}^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho \mu^2}{MkT}, \quad (3)$$

где  $N_A$  — число Авагадро;  $\rho \approx 1$  г/см<sup>3</sup> — плотность комплекса;  $M = 1588$  г/моль — молекулярная масса комплекса.

Для изучения ориентирующего влияния магнитного поля на исследуемый комплекс были получены зависимости компонент диэлектрической проницаемости от напряжённости ориентирующего постоянного магнитного поля (рис. 5) и зависимости диэлектрической проницаемости от времени при включении и выключении внешнего ориентирующего магнитного поля напряжённостью 7500 Э (рис. 6).

Рис. 5. Зависимости компонент  $\epsilon_{\parallel}$  (1) и  $\epsilon_{\perp}$  (2) диэлектрической проницаемости вещества  $\text{Gd}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-1}$  от напряжённости магнитного поля при температуре 130°C

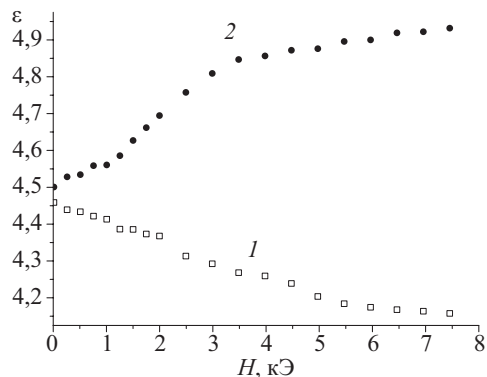
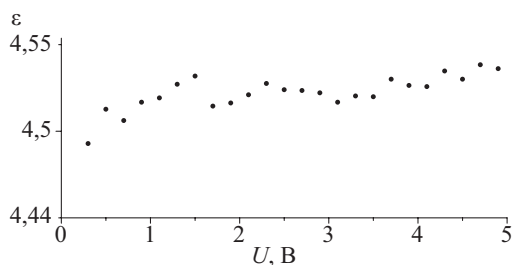


Рис. 6. Зависимость параллельной компоненты  $\epsilon_{\parallel}$  диэлектрической проницаемости вещества  $\text{Gd}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-1}$  от напряжения  $U$  при температуре 130°C (эквивалентно интервалу напряжённости электрического поля  $E = 0 \div 200$  В/см)



На рис. 5 видно, что диэлектрическая проницаемость обеих компонент достигает насыщения при напряжённости магнитного поля в 5500 Э и при последующем увеличении напряжённости поля меняется слабо.

Рис. 6 демонстрирует, что для данного жидкого кристалла времена установления однородной ориентации при включении поля и возвращения первоначальной ориентации при его выключении различаются на два порядка.

На рис. 7 показано, что изменение электрического поля для данного образца в диапазоне 0,1–5,0 В (4–200 В/см) не влияет на значения измеряемой диэлектрической проницаемости.

**Заключение.** При изучении диэлектрических свойств  $\text{Gd}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-1}$  обнаружено, что диэлектрическая анизотропия в исследованной области частот отрицательна по знаку и сравнима по значению с исследованными ранее лантанидомезогенами.

Установлено, что механизмом, ответственным за диэлектрическую поляризацию  $\text{Gd}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Вру}_{17-1}$  в исследованной области частот, является вращение молекул вокруг их продольных осей и движение длинных молекулярных осей по поверхности конуса, задаваемого степенью порядка мезофазы.

Показано, что при напряжённости магнитного поля 5500 Э устанавливается макроскопическая ориентация образца, близкая к однородной и слабо меняющаяся при дальнейшем увеличении напряжённости магнитного поля. Электрическое поле напряжённостью от 4 до 200 В/см не изменяет ориентацию образца.

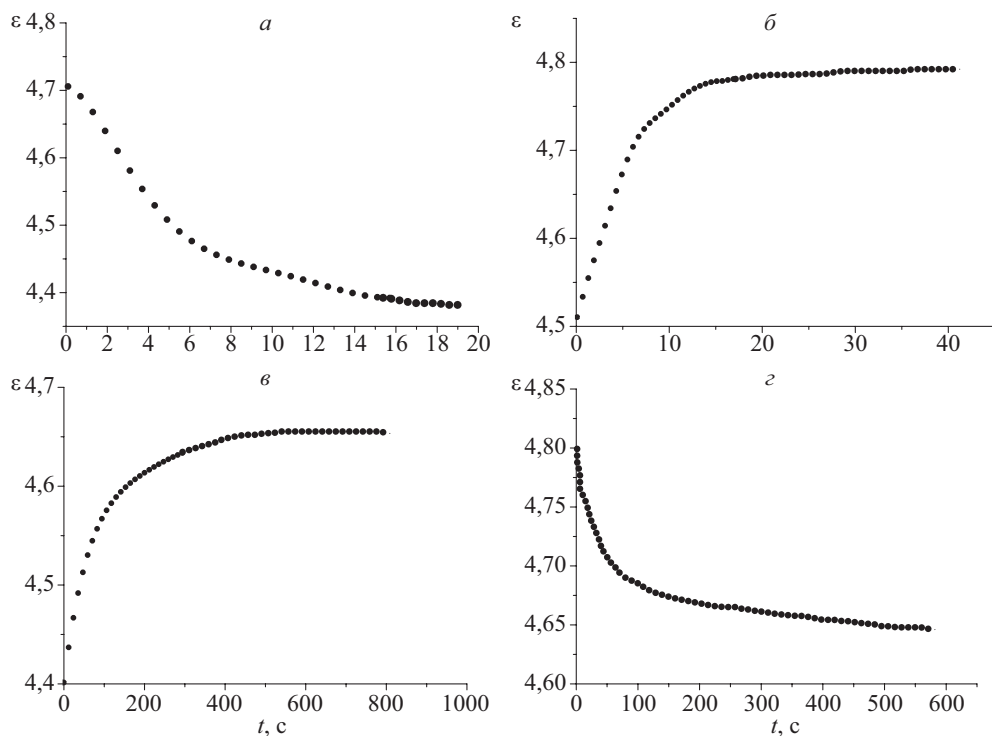


Рис. 7. Временные зависимости компонент диэлектрической проницаемости образца при температуре 130°C при их ориентации магнитным полем напряжённостью 7500 Э:

$a$  —  $\epsilon_{||}$  при включении;  $b$  —  $\epsilon_{\perp}$  при включении;  $v$  —  $\epsilon_{||}$  при выключении;  $z$  —  $\epsilon_{\perp}$  при выключении

## Литература

1. Князев А. А. Полифункциональные лантонидосодержащие жидкие кристаллы: молекулярное строение и физико-химические свойства: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Казань, 2012.
2. Джабаров В. И., Князев А. А., Николаев В. Ф., Галямметдинов Ю. Г. Анизотропия магнитной восприимчивости жидкокристаллических комплексов лантаноидов // Фотохимия и магнетохимия. 2010. Т. 85, № 8. С. 1568–1572.
3. Галямметдинов Ю. Г., Князев А. А., Селиванова Н. М. Металломезогены — становление и развитие // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15, № 4. С. 6–20.
4. Добрун Л. А., Сахацкий А. С., Ковшик А. П., Рюмцев Е. И., Князев А. А., Галямметдинов Ю. Г. Диэлектрические свойства нематического жидкокристаллического комплекса на основе иттербия // Письма в журн. эксп. теор. физики. 2014. Т. 99, № 3. С. 150–153.
5. Добрун Л. А., Ковшик А. П., Рюмцев Е. И., Князев А. А., Галямметдинов Ю. Г. Механизмы диэлектрической поляризации в термотропных жидкокристаллических комплексах на основе лантаноидов // Физика твёрд. тела. 2016. Т. 58, № 6. С. 1230–1235.

## References

1. Knyazev A. A. Polifunktsional'nye lantonidosoderzhashchie zhidkie kristally: molekuliarnoe stroenie i fiziko-khimicheskie svoystva [Polyfunctional liquid-crystal containing lanthanide: molecular structure and physical-chemical properties. Author's abstract of Doctor of Chemistry thesis]. Kazan, 2012. (In Russian)
2. Dzhabarov V. I., Knyazev A. A., Nikolaev V. F., Galyametdinov Y. G. Anizotropiia magnitnoi vospriimchivosti zhidkokristallicheskiikh kompleksov lantanoidov [Magnetic susceptibility anisotropy of liquid-crystal complexes of lanthanoid]. Fotokhimiia i magnetokhimiia [Photochemistry and magnetochemistry], 2010, vol. 85, no 8, pp. 1568–1572. (In Russian)

3. Galyametdinov Y. G., Knyazev A. A., Selivanova N. M. Metallomezogeny — stanovlenie i razvitie [Metallomesogens — formation and development]. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* [Liquid crystals and their Application], 2015, vol. 15, no 4, pp. 6–20. (In Russian)

4. Dobrun L. A., Sakhatskii A. S., Kovshik A. P., Riuntsev E. I., Kniazev A. A., Galiametdinov Iu. G. Dielektricheskie svoystva nematicheskogo zhidkokristallicheskogo kompleksa na osnove itterbiia [Dielectric properties of nematic liquid complex based ytterbium]. *Pisma v Zhurn. eksp. teor. fiziki*. [J. Exp. Theor. Phys. Lett.], 2014, vol. 99, no 3, pp. 150–153. (In Russian)

5. Dobrun L. A., Kovshik A. P., Riuntsev E. I., Kniazev A. A., Galiametdinov Iu. G. Mekhanizmy dielektricheskoi poliarizatsii v termotropnykh zhidkokristallicheskikh kompleksakh na osnove lantanoidov [Mechanisms of dielectric polarisation into thermotropic liquid complexes based lanthanoid], *Fizika tverd. tela* [Physics of the Solid State], 2016, vol. 58, no 6, pp. 1230–1235. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 19 мая 2017 г.

#### Контактная информация

Курицын Александр Геннадьевич — студент; e-mail: st040454@student.spbu.ru

Добрун Лилия Александровна — кандидат физико-математических наук; e-mail: l.dobrun@spbu.ru

Ковшик Александр Петрович — доктор физико-математических наук, профессор;  
e-mail: sashakovshik@yandex.ru

Kuricyn Aleksandr Gennad'evich — student; e-mail: st040454@student.spbu.ru

Dobrun Liliya Aleksandrovna — PhD; e-mail: l.dobrun@spbu.ru

Kovshik Aleksandr Petrovich — Doctor of Physics and Mathematics, Professor;  
e-mail: sashakovshik@yandex.ru